

PEMANFAATAN TANIN DARI KULIT KAYU TINGI (*Ceriops tagal*) SEBAGAI BAHAN PENYAMAK NABATI: PENGARUH PENAMBAHAN ALUM DAN MIMOSA

UTILIZATION OF TINGI (*Ceriops tagal*) BARK'S EXTRACT AS VEGETABLE TANNING MATERIAL: THE INFLUENCE OF ALUM AND MIMOSA ADDITION

Emiliana Kasmudjiastuti*, Sri Sutyasmi, Titik Purwati Widowati

Balai Besar Kulit, Karet dan Plastik, Jl. Sokonandi No. 9 Yogyakarta 55166, Indonesia

*Penulis korespondensi. Telp.: +62 274 512929, 563939, Fax.: + 62 274 563655

E-mail: emil_bbkp@yahoo.com

Diterima: 13 Maret 2015 Direvisi: 24 Mei 2015 Disetujui: 1 Juni 2015

ABSTRACT

This research aimed at determining the effectiveness of the Tingi bark's extract as vegetable tanning material and the optimum formulations of Tingi extract for lining leather tanning, when combined with alum and mimosa. The research variables included the solution compositions of alum, Tingi extract, and mimosa, as well as the process sequences in which the hides were exposed to each aforementioned solution. There were 8 (eight) different treatments performed in this research; those are alum (4%)-Tingi, alum (6%)-Tingi, alum (4%)-Tingi-mimosa (5%), alum (6%)-Tingi-mimosa (5%), Tingi-alum (4%), Tingi-alum (6%), Tingi-mimosa (5%)-alum (4%), and Tingi-mimosa (5%)-alum (6%). Characterization methods included chemical and physical tests. The results show that the Tingi extract can be used as vegetable tanning material, and the optimum properties were obtained when the alum (4%) was added after the Tingi extract {Tingi-alum (4%)}. The optimum properties were shrinkage temperature of 86 °C; total ash content of 0.73%; water soluble matter of 0.89%; pH of 3.78; degree of tannage of 96.37%; tensile strength of 370.65 kg/cm²; elongation at break of 36.52%; rubfastness of 5 (dry); and 4 (wet). The resulting leather also meet the requirements of Ethiopian Standard 1185:2005, Leather-Lining leather-Specification.

Keywords: Tingi bark's extract, alum, mimosa, vegetable tanning, lining leather.

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui efektifitas ekstrak kulit kayu Tingi sebagai bahan penyamak nabati dan formulasi ekstrak Tingi yang optimal pada penyamakan kulit lapis, ketika dikombinasikan dengan alum dan mimosa. Variabel penelitian meliputi komposisi larutan alum, ekstrak Tingi, dan mimosa, serta urutan proses di mana kulit diekspos ke masing-masing larutan tersebut di atas. Terdapat 8 (delapan) perlakuan berbeda dalam penelitian ini, yaitu alum (4%)-Tingi, alum (6%)-Tingi, alum (4%)-Tingi-mimosa (5%), alum (6%)-Tingi-mimosa (5%), Tingi-alum (4%), Tingi-alum (6%), Tingi-mimosa (5%)-alum (4%), and Tingi-mimosa-alum (6%). Metode karakterisasi meliputi pengujian kimia dan fisika. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ekstrak Tingi dapat digunakan sebagai bahan penyamak nabati, dan sifat-sifat optimum diperoleh ketika penambahan alum (4%) dilakukan setelah penambahan ekstrak Tingi {Tingi-alum (4%)}. Sifat-sifat optimum tersebut adalah: suhu kerut 86°C; kadar abu jumlah 0,73%; kadar zat larut dalam air 0,89%; pH 3,78; derajat penyamakan 96,37%; penyamakan masak; kekuatan tarik 370,65 kg/cm²; kemuluran 36,52 %; ketahanan gosok cat nilai 5 (kering) dan 4 (basah). Kulit yang dihasilkan juga memenuhi persyaratan *Ethiopian Standard 1185: 2005, Leather-Lining leather-Specification*.

Kata kunci : kulit kayu Tingi, alum, mimosa, bahan penyamak nabati, kulit lapis.

PENDAHULUAN

Bahan penyamak nabati bisa digunakan untuk menyamak (*full* nabati) atau sebagai bahan penyamakan ulang. Bahan penyamak nabati umumnya

diaplikasikan pada *light leather* seperti *shoe upper*, *lining*, *glove*, *garment*, *handbag*, dan lain-lain yang dibuat dari kulit domba, kambing, dan *calf*. Bahan penyamak nabati yang umum digunakan di

industri penyamakan kulit adalah mimosa.

Pohon Tingi (*Ceriops tagal*) termasuk jenis mangrove merupakan salah satu sumber tanin yang sangat potensial (Rusila *et al.*, 2012). Tanin merupakan substansi terpenting yang ada di dalam tumbuhan, terdapat pada bagian kayu, kulit kayu, daun buah dan akar, yang terjadi secara alami (Musa & Gasmelseed, 2012; Mekonnen *et al.*, 2013; Haroun *et al.*, 2013b) dan dapat digunakan sebagai bahan untuk penyamakan kulit (Vieira *et al.*, 2011; Chupin *et al.*, 2013). Tanin secara ilmiah didefinisikan sebagai senyawa polifenol (Ucar *et al.*, 2013; Haroun *et al.*, 2013a; Bharudin *et al.*, 2014) yang mempunyai berat molekul tinggi (500–3000 Da), terdiri atas elemen C, H, O dengan formula empirik $C_{76}H_{52}O_{46}$ dan mempunyai gugus hidroksil dan gugus lainnya (seperti karboksil) sehingga dapat membentuk ikatan-ikatan hidrogen dengan kolagen dan membuat matrik *polyphenolic tanning* dan makromolekul lainnya di bawah kondisi lingkungan tertentu (Danarto dkk., 2011; Duki *et al.*, 2013).

Menurut Kasmudjiastuti (2014), tanin kulit kayu Tingi memiliki daya *astrigency* (daya samak) yang baik. Selain itu, data spektrum FTIR tanin Tingi menunjukkan adanya gugus hidroksil (ν O-H; ν N-H) pada area 3467,42-3057,03 cm^{-1} , gugus aromatik (ν C-H) pada area 2875-733 cm^{-1} , ν C=O (*ester group in tanned material*) pada area 174744-1612,42 cm^{-1} , ν -OH; R-COO⁻ pada area 1444,63 cm^{-1} dan ν (SO₄)²⁻, R-SO₃, R-SO₃H pada area 1112,82-1062.73 cm^{-1} yang serupa dengan Mimosa sehingga dapat digunakan sebagai alternatif bahan penyamak nabati.

Prinsip proses penyamakan nabati adalah menggunakan zat penyamak nabati dengan molekul kecil dan daya ikat yang kecil sehingga penetrasi zat penyamak cepat dan kulit yang dihasilkan tidak mengalami kontraksi. Molekul dan daya ikatnya kemudian diperbesar dengan cara mengubah kepekatan dan pH sehingga kulit menjadi tersamak dengan rata. Berdasarkan sifat-sifat tersebut, maka penyamakan kulit dengan bahan penyamak nabati dimulai dengan zat penyamak yang mempunyai kepekatan rendah, pH tinggi, dan berangsur-angsur kepekatan zat penyamak dinaikkan dan diakhiri dengan zat penyamak kepekatan tinggi, dan pH rendah. Mekanisme penyamakan nabati adalah pembentukan jumlah ikatan hidrogen antara beberapa gugus hidroksil fenol dari tanin dan atom oksigen dan nitrogen dalam kolagen. Stabilitas hidrotermal relatif rendah karena ikatan

hidrogen rendah (Musa *et al.*, 2011).

Kulit yang disamak menggunakan bahan penyamak nabati mempunyai beberapa kelemahan, salah satu diantaranya adalah kestabilan terhadap panas (*hydrothermal stability*) rendah karena ikatan silang dengan jaringan kolagen tidak cukup kuat. Oleh karena itu dalam penyamakan nabati perlu kombinasi bahan penyamak, seperti *vegetable-oxozolidine*, *vegetable-zinc*, *vegetable-aluminium*. (Musa *et al.*, 2011). Kombinasi penyamakan menggunakan metal dan bahan penyamak nabati memainkan peranan penting terkait dengan kestabilan hidrotermal (Duki *et al.*, 2013; Ali *et al.*, 2013b).

Penggunaan aluminium pada penyamakan nabati memainkan peranan penting dalam pembentukan ikatan dan stabilitas yang kompleks serta menaikkan stabilitas hidrotermal (Musa *et al.*, 2011). Suhu kerut yang tinggi menunjukkan derajat ikat silang dan stabilitas hidrotermal yang tinggi. Penggunaan tanin Tingi secara tunggal, kulit yang dihasilkan cenderung *harsh*, *thick-grained*, penetrasinya lambat, sehingga dalam penggunaannya perlu dicampur dengan tanin dari *wattle* (Mimosa) atau Quebracho (Roberts & Etherington, 1982). Oleh karena itu dalam penelitian ini perlu dipelajari efek penambahan alum pada *pretanning* (sebelum penyamakan) dan *retanning* (setelah penyamakan), serta pengaruh penambahan mimosa.

Tujuan penelitian untuk mengetahui efektivitas tanin dari larutan ekstrak kulit kayu Tingi sebagai bahan penyamak nabati dengan penambahan alum sebagai ikatan silang (*crosslinking*) untuk menaikkan stabilitas hidrotermal dan untuk mengetahui formula yang optimal pada penyamakan kulit lapis.

BAHAN DAN METODE

Bahan Penelitian

Bahan penelitian terdiri atas bahan baku dan bahan-bahan untuk penyamakan kulit. Bahan baku berupa kulit kambing piket dari penyamak kulit di Yogyakarta. Kulit kayu Tingi berasal dari distributor kulit kayu Tingi di Ngasem Yogyakarta (asal kulit kayu dari Sulawesi selatan). Puder Mimosa berasal dari Cekoslovakia (produk impor/paten). Bahan lain seperti *phenolic syntan*, *acrylic syntan*, melamin resin, alum (tawas), minyak sintesis, minyak kationik, asam formiat, dan *sodium bicarbonate* berasal dari distributor bahan kimia untuk kulit di Yogyakarta.

Peralatan Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi alat untuk proses dan alat untuk pengujian. Alat untuk proses terdiri atas *Crusher*, *Baume meter*, termometer, drum penyamakan, dan alat pentang (*toggle*). Alat untuk pengujian terdiri atas *Crockmeter* merek AATCC model M238 AA, *tensile strength tester* merk Zwick Roell ZO20 tipe KAP-TC, dan *Scanning Electron Microscope* (SEM) merk Jeoul JSM-6360LA.

Metode Penelitian

Pembuatan larutan ekstrak

Kulit kayu Tingi (*Ceriops tagal*) dengan ukuran 5 cm x 2 cm x 5 mm dengan berat 5 kg dikesilkan dimensinya menggunakan mesin *crusher*

sehingga berdimensi panjang 16,7 mm x 14,7 mm x 1,8 mm. Kulit kayu Tingi mengandung kadar tanin sebesar 11,46% dan kadar *non* tanin 1,30% (Kasmudjiastuti, 2014). Kulit kayu Tingi tersebut dikeringkan di udara terbuka dan diekstrak menggunakan sistem *counter current*, suhu awal pelarut (air) 80°C, perbandingan berat kulit kayu Tingi dengan pelarut adalah 1:3 dan waktu ekstraksi 24 jam. Ekstraksi dilakukan terhadap 10 kg kulit kayu Tingi. Hasil ekstraksi berupa cairan berwarna merah kecoklatan dengan tiga tingkatan densitas yaitu 1°Be (10 liter), 3°Be (5 liter), dan 5°Be (5 liter). Kemudian pengujian total ekstrak, total larutan, kadar tanin dan *non* tanin dilakukan terhadap ketiga larutan ekstrak tersebut sebelum digunakan sebagai bahan penyamakan kulit.

Penyamakan kulit

Variabel dalam penelitian ini adalah konsentrasi alum (4 dan 6%), penggunaan mimosa (dengan atau tanpa mimosa), serta urutan penambahan alum dalam proses penyamakan kulit (sebelum atau sesudah penambahan penyamak nabati). Adapun pengaruh dari variabel-variabel tersebut di atas diteliti secara sistematis dengan variasi yang dapat dilihat pada Tabel 1. Pemakaian ekstrak Tingi dalam larutan (200% 1°Be, 150% 3°Be dan 100% 5°Be), pudur mimosa dalam larutan (5%) dibuat tetap dan sebagai kontrol, hanya digunakan Tingi saja.

Formulasi dan kondisi operasi penyamakan kulit lapis dalam penelitian ini disajikan pada Tabel 2 dan 3, sedangkan formulasi dan kondisi operasi yang dikenakan pada kulit setelah proses

Tabel 1. Matriks penelitian.

No.	Variabel penelitian	Kode dalam penelitian
1.	Alum (4%) - Tingi	A4T
2.	Alum (6%) - Tingi	A6T
3.	Alum (4%) - Tingi - mimosa	A4TM
4.	Alum (6%) - Tingi - mimosa	A6TM
5.	Tingi - alum (4%)	TA4
6.	Tingi - alum (6%)	TA6
7.	Tingi - mimosa - alum (4%)	TMA4
8.	Tingi - mimosa - alum (6%)	TMA6
9.	Tingi	Kontrol

Tabel 2. Formulasi penyamakan alum-tingi/ alum-tingi-mimosa dari kulit piket kambing.

Proses	Bahan kimia/alat	%	pH	Durasi (menit)
<i>Pre-tanning</i>	Air piket	100	2,8 – 3,0	
	Alum (variasi)	(4,6)		60
	Minyak kationik	1		40
Pengaturan pH	Sodium bikarbonat	0,75	4,5 – 4,7	(3 x 15) + 30
<i>Tanning</i>	<i>Phenolic syntan</i>	2		30
	Tingi (1 °Be)	200		90, ON
	Tingi (3 °Be)	150		90
	Tingi (5 °Be)	100		90
	Mimosa	5		60
<i>Fixing</i>	Asam formiat	0,5	3,5	3x10+ 30
<i>Drain, ON, Shaving</i>				

Tabel 3. Formulasi penyamakan tingi-alum/tingi-mimosa-alum dari kulit piket kambing.

Proses	Bahan kimia	%	pH	Durasi (menit)
Pengaturan pH	a. Air	100	0,75	
	b. Sodium bikarbonat	1	4,5 – 4,7	
	c. Minyak kationik			(3 x 15) + 30 40
<i>Tanning</i>	<i>Phenolic syntan</i>	2		30
	Tingi (1°Be)	200		120, ON
	Tingi (3 °Be)	150		120
	Tingi (5 °Be)	100		120
	Mimosa	5		60
	Alum (variasi)	(4,6)		60
<i>Basification</i>	Sodium bikarbonat	0,75	4	3x15 + 30
<i>Drain, ON, Shaving</i>				

Tabel 4. Formulasi proses setelah penyamakan untuk semua perlakuan.

Proses	Bahan kimia	%	pH	Durasi (menit)
Pencucian	Air	200		10
Netralisasi	Sodium bikarbonat	0,75	5,0 – 5,5	3x15 + 30
<i>Drain, Pencucian</i>				
<i>Pre-retanning</i>	Air	100		
	<i>Acrylic syntan</i>	2		40
<i>Pre-fatliquor</i>	Lipoderm Liq. SAF	2		40
	Basyntan UR	4		30

penyamakan, untuk semua variasi perlakuan, disajikan pada Tabel 4.

Pengukuran suhu kerut

Kulit yang telah disamak dipotong-potong dengan dimensi sekitar 1 x 2 cm sebagai sampel untuk diukur suhu kerutnya. Data suhu kerut kulit digunakan sebagai parameter untuk menentukan tingkat kemasakan kulit tersamak.

Pengujian sifat kimia dan fisika

Pengujian secara kimia meliputi uji kadar abu jumlah, kadar zat larut dalam air, pH, dan derajat penyamakan. Pengujian secara fisis meliputi uji penyamakan, kekuatan tarik, kemuluran dan ketahanan gosok cat. Pengujian tersebut di atas didasarkan pada persyaratan mutu kulit lapis menggunakan *Ethiopian Standard ES 1185:2005, Leather-Lining Leather Specification*, mengingat tahun terbit Standar Nasional Indonesia terlalu lama yaitu tahun 1989 dan syarat-syarat mutu telah disempurnakan.

Analisis *Scanning Electron Microscopic* (SEM)

Sampel kulit yang telah disamak dianalisis

struktur jaringan kulitnya menggunakan *Scanning Electron Microscopic* (SEM).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Uji Larutan Ekstrak Kulit Kayu Tingi

Hasil uji larutan ekstrak kulit kayu Tingi disajikan pada Tabel 5. Dari Tabel 5 dapat diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi larutan ekstrak Tingi maka kadar tanin yang terkandung semakin banyak. Ketiga larutan ekstrak ini akan digunakan dalam proses penyamakan kulit lapis. Seperti telah disebutkan di atas, bahwa penyamakan dilakukan secara bertahap yaitu dengan menggunakan larutan ekstrak dengan konsentrasi paling rendah, sedang dan akhirnya dengan konsentrasi paling tinggi.

Suhu Kerut

Suhu kerut adalah suhu yang menunjukkan bahwa kulit telah masak dimana struktur molekul kolagen telah stabil. Pada kulit samak nabati, molekul-molekul tanin membentuk beberapa ikat-

Tabel 5. Hasil uji larutan ekstrak kulit kayu Tingi.

Uraian	Larutan ekstrak Tingi (1°Be)	Larutan ekstrak Tingi (3°Be)	Larutan ekstrak Tingi (5°Be)
Total ekstrak, g/l	21,98	74,46	82,72
Total larut, g/l	21,48	55,42	82,38
Kadar non tanin, g/l	3,58	5,18	9,20
Kadar tanin, g/l	17,90	50,24	73,18

an hidrogen dengan kolagen dan membuat matriks penyamakan. Suhu kerut (Ts) merupakan salah satu parameter yang paling penting dalam karakteristik stabilitas termal dari kulit, yaitu suhu di mana sampel kulit mulai menyusut dalam air atau media pemanas lainnya (Ali *et al.*, 2013a).

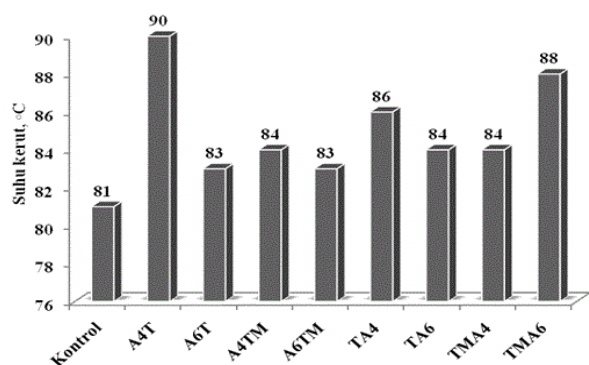
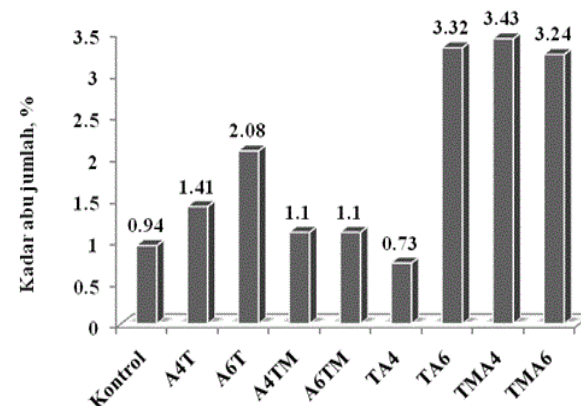
Gambar 1 menunjukkan data suhu kerut sebagai fungsi dari variasi perlakuan dalam penelitian. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa kisaran suhu kerut adalah 83-90 °C dan semua perlakuan (A4T, A6T, A4TM, A6TM, TA4, TA6, TMA4, dan TMA6) mencapai suhu kerut di atas suhu kerut perlakuan kontrol (81°C). Hal ini menunjukkan bahwa penambahan alum dapat menaikkan suhu kerut, sesuai dengan apa yang dinyatakan oleh Musa *et al.*, (2011) bahwa penggunaan aluminium pada penyamakan nabati memainkan peranan penting dalam pembentukan ikatan dan stabilitas yang kompleks serta menaikkan stabilitas hidrotermal. Suhu kerut yang tinggi menunjukkan derajat ikat silang dan stabilitas hidrotermal yang tinggi. Suhu kerut tertinggi (90°C) dicapai oleh perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi yang diawali dengan penambahan alum 4% (A4T). Suhu kerut terendah (83°C) dicapai oleh perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi yang diawali dengan penambahan alum 6% (A6T) dan perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi de-

ngan kombinasi mimosa yang diawali dengan penambahan alum 6% (A6TM). Penggunaan alum 4% sebagai *pre-tanning*, tanpa penambahan mimosa (A4T) menunjukkan suhu kerut (90°C) dan dengan penambahan mimosa (A4TM: 84°C) lebih tinggi dari penggunaan alum 6% (A6T dan A6TM: 83°C). Penggunaan alum 4% (TA4 : 86°C) sebagai *retanning* menunjukkan suhu kerut lebih tinggi dari penggunaan alum 6% (TA6: 84°C). Hal ini menunjukkan bahwa penggunaan alum yang optimal baik untuk *pre-tanning* (sebelum penyamakan) maupun *retanning* (setelah penyamakan) adalah 4%. Penambahan mimosa menurut Robert & Etherington (1982) hanya untuk membantu penetrasi Tingi kedalam jaringan kulit, karena penetrasi tanin Tingi lambat, sehingga dalam penggunaannya perlu dicampur dengan tanin dari Wattle (Mimosa).

Hasil Uji Kimia

Kadar abu jumlah

Kadar abu jumlah kulit tersamak menunjukkan jumlah mineral yang terdapat di dalam kulit tersamak. Beberapa unsur mineral yang terdapat dalam kulit tersamak diantaranya potasium, kalsium, besi, fosfor, klorida, sulfat, dan karbonat (Suparno *et al.*, 2011)

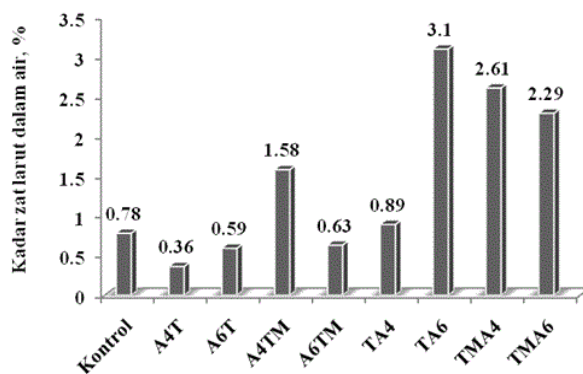
**Gambar 1.** Grafik histogram suhu kerut.**Gambar 2.** Grafik histogram kadar abu jumlah kulit tersamak.

Pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa kisaran kadar abu jumlah adalah 0,73-3,43%. Kadar abu jumlah untuk perlakuan TA4, A4T, A4TM, A6TM dan kontrol memenuhi persyaratan Ethiopian Standard ES 1185: 2005, *Leather-Lining leather-Specification*, yang mempersyaratkan maksimum 2%. Sedang untuk perlakuan TA6, TMA4, TMA6 dan A6T tidak memenuhi persyaratan karena > 2%. Hal ini dapat disebabkan karena pada proses pencucian yang kurang sempurna sehingga masih banyak mineral yang menempel pada kulit. Di samping itu karena pada proses pengapuran terjadi pengikatan unsur Ca dari kapur oleh protein kulit, sehingga apabila proses pembuangan kapur kurang sempurna, maka unsur Ca di dalam kulit masih akan terikat (Nugraha, 1999). Kadar abu jumlah terendah adalah 0,73% dicapai oleh perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi diikuti dengan alum 4% (TA4). Kadar abu jumlah tertinggi adalah 3,43 % dicapai oleh perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi dengan kombinasi mimosa dan diikuti penambahan alum 4% (TMA4). Kadar abu jumlah untuk perlakuan kontrol adalah 0,94%.

Kadar zat larut dalam air

Di dalam struktur tenunan serat kulit tersamak terdapat material bahan penyamak baik yang terikat maupun tidak terikat. Derajat kestabilan tanin yang terikat pada kolagen kulit itu bervariasi sehingga ada sebagian tanin yang sudah terikat pada kolagen masih dapat terlarut oleh air (Nugraha, 1999).

Pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa kadar zat larut dalam air tertinggi adalah 3,1 % dicapai oleh perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi diikuti dengan penambahan Alum 6 % (TA6). Sedangkan kadar zat larut dalam air teren-



Gambar 3. Grafik histogram kadar zat larut dalam air.

dah adalah 0,36 % dicapai oleh perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi yang diawali dengan penambahan alum 6 % (A4T). Kadar zat larut dalam air untuk perlakuan kontrol adalah 0,78%. Kadar zat larut dalam air untuk semua perlakuan memenuhi persyaratan Ethiopian Standard ES 1185: 2005, *Leather – Lining leather-Specification*, yang mempersyaratkan maksimum 10%. Dilihat dari kandungan zat larut dalam air yang relatif kecil disebabkan karena tanin Tingi termasuk kelas *condensed tannin* yang mempunyai beberapa keuntungan diantaranya mudah larut dan mempunyai bahan tak larut yang kecil.

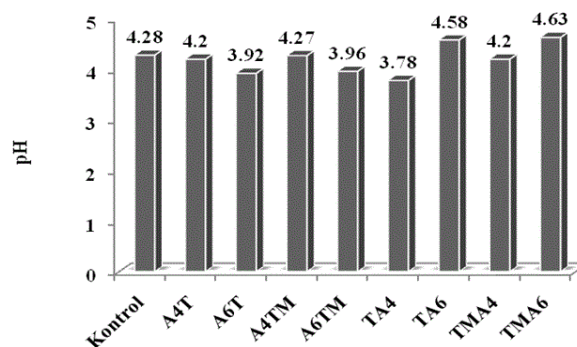
pH

Pada Gambar 4 terlihat bahwa pH tertinggi adalah 4,63 dicapai oleh perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi dengan kombinasi mimosa dan diikuti penambahan alum 6% (TMA6). pH terendah adalah 4,28 dicapai oleh perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi diikuti penambahan alum 4% (TA4) dan perlakuan kontrol sebesar 4,28. Semua perlakuan TA4, TA6, TMA4, TMA6, A4T, A6T, A4TM, A6TM dan kontrol menunjukkan bahwa pH memenuhi persyaratan Ethiopian Standard ES 1185: 2005, *Leather – Lining leather-Specification* yaitu maksimum 7.

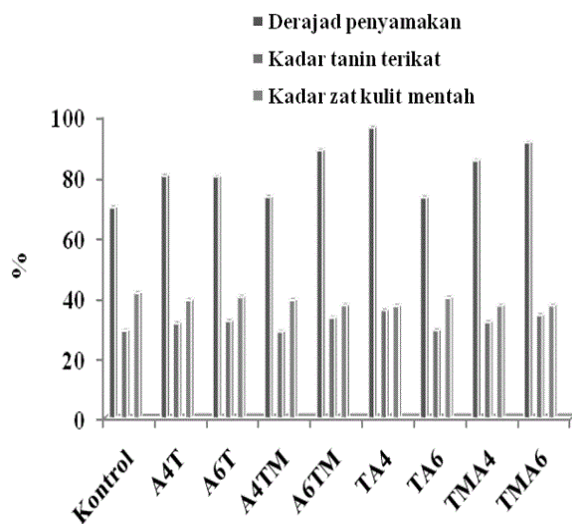
Derajat penyamakan

Derajat penyamakan adalah ratio antara kadar tanin yang terikat dan kadar zat kulit mentah dan digunakan untuk menentukan kualitas kulit yang terkait dengan tingkat kemasakan kulit, sehingga derajat penyamakan dipengaruhi oleh kadar tanin yang terikat dan kadar zat kulit mentah.

Pada Gambar 5 dapat dilihat bahwa derajat penyamakan hasil penelitian dalam kisaran 73,18-96,37% dan semua perlakuan memenuhi persyaratan Ethiopian Standard ES 1185:2005, *Leather-Lining leather-Specification*, yang mem-



Gambar 4. Grafik histogram pH.



Gambar 5. Derajat penyamakan vs kadar tanin terikat dan kadar zat kulit mentah.

persyaratkan minimal 50%. Derajat penyamakan tertinggi dicapai oleh perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi yang diikuti penambahan alum 4% (TA4). Sedangkan derajat penyamakan terendah dicapai oleh perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi diikuti penambahan alum 6% (TA6). Derajat penyamakan perlakuan kontrol adalah 69,89%.

Penambahan alum dapat menaikkan derajat penyamakan baik sebelum maupun setelah penggunaan larutan ekstrak Tingi. Penambahan alum sudah cukup efektif dengan konsentrasi 4%, baik pada penambahan alum yang dilakukan sebelum maupun setelah penambahan larutan ekstrak tingi. Kecuali untuk perlakuan dengan penambahan mimosa, pada penambahan mimosa yang dilakukan sebelum maupun setelah alum, yang efektif dengan konsentrasi 6%. Perlakuan yang optimal adalah perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi yang diikuti penambahan alum 4% (TA4).

Peningkatan derajat penyamakan kulit tergantung dari banyaknya jumlah tanin yang terikat oleh kolagen kulit. Kadar tanin terikat dipengaruhi oleh banyaknya tanin yang dapat terdifusi ke dalam jaringan kulit. Kadar tanin terikat hasil penelitian dalam kisaran 28,7-35,85%. Kadar tanin terikat tertinggi dicapai pada perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi yang diikuti penambahan alum 4% (TA4). Sedangkan kadar tanin terikat terendah dicapai oleh perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi

dengan kombinasi mimosa yang diawali dengan penambahan alum 4% (A4TM).

Semakin banyak tanin yang terikat maka jumlah zat kulit mentah dalam kulit akan menurun, sehingga jumlah perbandingan tanin yang terikat dengan zat kulit mentah akan semakin besar (Nugraha, 1999). Hal ini dapat dilihat pada Gambar 5 yaitu perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi yang diikuti penambahan alum 4% (TA4) kadar tanin terikat paling tinggi yaitu 35,85%, namun kadar zat kulit mentah paling rendah yaitu 37,2% dan jumlah perbandingan tanin yang terikat dengan kadar zat kulit mentah (derajat penyamakan) paling tinggi yaitu 96,37%.

Kadar zat kulit mentah adalah merupakan protein yang belum berikatan dengan tanin. Kadar zat kulit mentah hasil penelitian dalam kisaran 37,2-41,48%. Kadar zat kulit mentah tertinggi dicapai pada perlakuan kontrol dan kadar zat kulit mentah terendah pada perlakuan penyamakan menggunakan larutan ekstrak Tingi yang diikuti dengan penambahan alum 4% (TA4).

Hasil Uji Fisika Penyamakan

Untuk mengetahui bahwa kulit yang disamak telah matang/masak maka perlu dilakukan uji penyamakan. Dari Tabel 6 dapat dilihat bahwa semua perlakuan: TA4, TA6, TMA4, TMA6, A4T, A6T, A4TM, A6TM dan kontrol, hasil penyamakan adalah masak. Hal ini menunjukkan bahwa kulit yang disamak telah masak dan dari hasil uji suhu kerut semua perlakuan 83-90°C signifikan pada kisaran suhu kerut untuk kulit samak nabati yaitu 70-85°C (Covington, 2009).

Kekuatan tarik

Kekuatan tarik merupakan salah satu parameter kekuatan fisik/fisis kulit tersamak. Pada Tabel 6 dapat dilihat bahwa kekuatan tarik tertinggi adalah 370,65 kg/cm² (TA4). Sedangkan kekuatan tarik terendah adalah 218,16 kg/cm² (A6T). Kekuatan tarik perlakuan kontrol adalah 344,55 kg/cm². Kekuatan tarik untuk semua perlakuan memenuhi persyaratan Ethiopian Standard ES 1185:2005, *Leather-Lining leather-Specification*, yang mempersyaratkan minimum 150 kg/cm². Tanin yang terikat oleh kulit pada proses penyamakan akan melapisi serat-serat kolagen yang terbelah pada saat proses pengapuran, sehingga serat-serat tersebut akan menjadi lebih kuat. Semakin banyak tanin yang terikat pada kulit menyebabkan kekuatan tarik dari kulit tersamak akan semakin

Tabel 6. Rata-rata hasil uji penyamakan, kekuatan tarik, kemuluran, dan ketahanan gosok cat.

KODE	Penyamakan	Kekuatan Tarik (kg/cm ²)	Kemuluran (%)	Ketahanan gosok cat (grey scale)	
				Kering	Basah
Kontrol	Masak	344,88	35,44	5	4
A4T	Masak	324,18	34,38	5	3/4
A6T	Masak	218,16	54,38	5	4
A4TM	Masak	333,11	37,21	5	4
A6TM	Masak	250,59	38,69	5	4
TA4	Masak	370,65	36,52	5	4
TA6	Masak	284,46	36,77	5	4
TMA4	Masak	266,55	32,46	5	3/4
TMA6	Masak	236,42	34,28	5	3/4

tinggi (Nugraha, 1999). Dari hasil penelitian terbukti bahwa TA4 mempunyai kadar tanin terikat tertinggi (35,85%) demikian juga kekuatan tarik tertinggi (370,65 kg/cm²). Kekuatan tarik juga dipengaruhi oleh arah serat kulit, ketebalan, dan lokasi kulit (Covington, 2009).

Kemuluran

Persentase kemuluran kulit samak yang diuji menunjukkan elastisitas kulit samak. Kulit yang memiliki kemuluran tinggi memungkinkan kulit untuk tidak mudah robek atau rusak selama penggunaannya (Suparno *et al.*, 2011). Pada Tabel 6 dapat dilihat bahwa kemuluran tertinggi adalah 54,38% (A6T). Sedangkan kemuluran terendah adalah 32,46% (TMA4). Kemuluran perlakuan kontrol adalah 35,44%. Kemuluran untuk semua perlakuan memenuhi persyaratan Ethiopian Standard ES 1185: 2005, *Leather – Lining leather-Specification*, yang mempersyaratkan maksimum 70%.

Ketahanan gosok cat

Pada penelitian ini tidak dilakukan proses pewarnaan, warna yang dihasilkan timbul karena warna dari bahan penyamak Tingi yaitu coklat kemerah-merahan. Dari hasil uji ketahanan gosok cat yang disajikan pada Tabel 6 menunjukkan bahwa semua perlakuan memenuhi persyaratan bahkan secara umum nilainya di atas persyaratan Ethiopian Standard ES 1185:2005, *Leather-Lining leather-Specification*, yang mempersyaratkan ketahanan gosok cat (kering) minimum 4 dan (basah) minimum 3. Hal ini menunjukkan bahwa tanin telah terikat kuat pada serat kulit, sehingga warna yang dihasilkan tidak luntur.

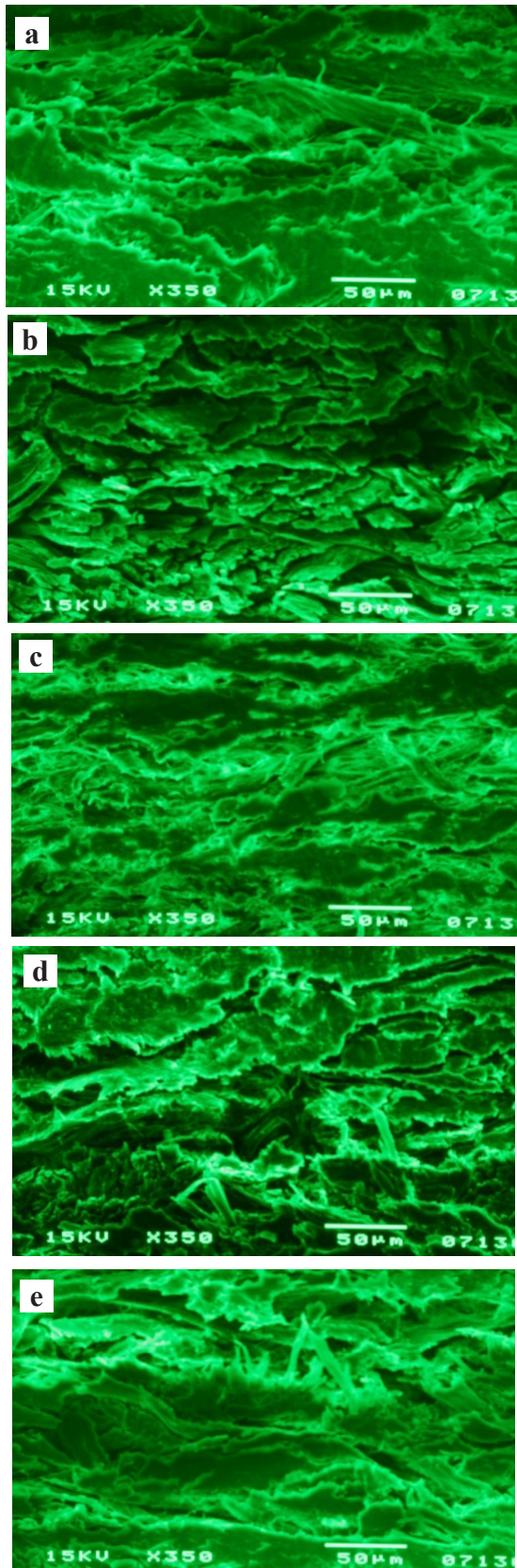
Hasil Uji SEM

Berdasarkan hasil uji kadar tanin terikat yang telah disebutkan dimuka, dari 8 (delapan) perlakuan dapat diambil kesimpulan bahwa nilai tertinggi adalah TA4, disusul TMA6, A6TM dan A6T. Oleh karena itu sampel tersebut yang akan kami analisa menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscopic*).

Analisa *Scanning Electron Microscopic* untuk mengamati karakteristik *grain* dan struktur jaringan kulit tersamak. Hasil analisa SEM dari kulit hasil penelitian ditunjukkan pada Gambar 6a sampai dengan Gambar 6e. Gambar 6a merupakan sampel kulit kontrol (disamak menggunakan larutan ekstrak Tingi tanpa penambahan alum), terlihat jelas rongga kosong diantara struktur jaringan kulit tersamak.

Hasil SEM perlakuan TA4, TMA6, A6TM, A6T dibandingkan dengan kontrol tampak bersih, permukaan *grain* dan struktur jaringan kulit nampak lebih rata. Hal ini disebabkan karena terjadinya interaksi tanin dan *non* tanin dengan alum yang dapat menaikkan fiksasi dan penetrasi bahan penyamak nabati (tanin) kedalam jaringan kulit (Musa *et al.*, 2011). Selanjutnya dalam mekanisme penyamakan semi metal, ion alum akan membentuk kompleks dengan molekul tanin yang sudah terikat dan membentuk ikatan kovalen dengan gugus karboksil kolagen (Duki *et al.*, 2013).

Dari pengamatan hasil SEM antara TA4, TMA6, A6TM, A6T terlihat bahwa hasil SEM TA4 (Gambar 6b), struktur jaringan kulit nampak lebih kompak mengindikasikan proses penyamakan menggunakan Tingi diikuti alum 4% akan



Gambar 6. *Scanning electron micrograph* (a) kontrol, (b) TA4, (c) TMA6, (d) A6TM dan (e) A6T dengan perbesaran 350 X.

membentuk ikatan silang dengan kolagen lebih kuat dibanding perlakuan dengan penambahan mimosa 5% dan alum 6% (TMA6), Gambar 6(c). Demikian pula bila dibandingkan dengan perlakuan penambahan alum sebelumnya (A6TM dan A6T) yaitu pada Gambar 6(d) dan 6(e). Peningkatan ikatan silang berdampak pada tingginya kadar tanin yang terikat pada jaringan kulit, juga terhadap sifat-sifat kulit tersamak yang dihasilkan. Kadar tanin terikat paling tinggi adalah TA4 yaitu sebesar: 35,85%, berturut-turut diikuti TMA6 dengan kadar tanin terikat: 34,18%, A6TM: 33,25%, dan A6T: 32,22%.

Interaksi tanin dan *non* tanin dengan penambahan alum 4% setelah penyamakan menggunakan Tingi dapat meningkatkan fiksasi dan penetrasi tanin ke dalam jaringan kulit dan ikatan silang dengan kolagen lebih baik. Ketika konsentrasi alum dinaikkan menjadi 6 % baik setelah maupun sebelum penyamakan menggunakan Tingi kadar tanin terikat menurun karena konsentrasi saturasi telah tercapai.

KESIMPULAN

Kulit kayu Tingi dapat dimanfaatkan sebagai bahan penyamak nabati dan efektif untuk digunakan sebagai bahan penyamak nabati dengan menambahkan alum. Perlakuan yang optimal adalah TA4 (Penggunaan bahan penyamak Tingi diikuti penambahan alum 4%) dengan hasil sebagai berikut: suhu kerut 86°C; kadar abu jumlah 0,73%; kadar zat larut dalam air 0,89 %; pH 3,78; derajat penyamakan 96,37%; penyamakan masak; kekuatan tarik 370,65 kg/cm²; kemuluran 36,52 %; ketahanan gosok cat nilai 5 (kering) dan 4 (basah) dan memenuhi persyaratan *Ethiopian Standard ES 1185: 2005, Leather-Lining leather-Specification*. Hasil SEM (*Scanning Electron Microscopic*) menunjukkan bahwa penggunaan alum pada penyamakan menggunakan tanin Tingi dapat menaikkan fiksasi dan penetrasi bahan penyamak nabati (tanin) kedalam jaringan kulit.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dalam pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Ali, S. B., Haroun, H. E., & Musa, A. E. (2013a). Haraz bark powder extract for manufacture of nappa upper leather as alternative retanning agent.

- Journal of Forest Products & Industries*, 2(5), 25-29.
- Ali, S. B., Haroun, H. E., & Musa, A. E. (2013b). Alternative combination tanning system based on haraz and aluminium for high stability leather. *Journal of Forest Products & Industries*, 2(6), 26-33.
- Bharudin, M. A., Zakaria, S., & Chia, C. H. (2013). Condensed tannins from acacia mangium bark: Characterization by spot tests and FTIR. *The 2013 UKM FST Postgraduate Colloquium: Proceedings of the Universiti Kebangsaan Malaysia, Faculty of Science and Technology 2013 Postgraduate Colloquium*, 1571(1), 153-157.
- Chupin, L., Motillon, C., Charrier-El Bouhtoury, F., Pizzi, A., & Charrier, B. (2013). Characterization of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC. *Industrial Crops and Products*, 49, 897-903.
- Covington, A. D., & Covington, T. (2009). *Tanning chemistry: The science of leather*. Cambridge, Inggris: Royal Society of Chemistry Publishing.
- Danarto, Y. C., Stefanus, A. P., & Zery, A. P. (2011). Pemanfaatan tanin dari kulit bakau sebagai pengganti gugus fenol pada resin fenol formaldehid. Dalam *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia: Kejuangan Pengembangan Teknologi Kimia untuk Pengolahan Sumber Daya Alam Indonesia*. Yogyakarta, Indonesia: UPN Veteran.
- Duki, A., Antunes, A. P. M., Covington, A. D., & Guthrie-Strachan, J. (2013). The stability of tanned and semi-metal tanned collagen in XXXII Congress of IULTCS 2013. Istanbul, Turkey: IULTC.
- Roberts, M. T., & Etherington, D. (1982). *Bookbinding and the conservation of books. A dictionary of descriptive terminology*. Washington D.C., USA: US Government Printing Office.
- Ethiopian Standard Agency. (2005). *Ethiopian Standard ES 1185:2005 Leather- Lining leather Specification*. Addis Ababa, Ethiopia: Ethiopian Standard Agency.
- Haroun, M., Khirstova, P., & Covington, T. (2013a). Evaluation of vegetable tannin contents and polyphenols of some indigenous and exotic woody plant species in Sudan. *Journal of Forest Products & Industries*, 2(4), 48-54.
- Haroun, M., Khirstova, P., & Covington, T. (2013b). Analysis of commercial vegetable tannin materials and related polyphenols of selected acacia species in Sudan. *Journal of Forest Products & Industries*, 2(1), 21-28.
- Kasmudjiastuti, E. (2014). Karakterisasi kulit kayu Tingi (*Ceriops tagal*) sebagai bahan penyamak nabati. *Majalah Kulit, Karet dan Plastik*, 30(2), 71-77.
- Mekonnen, D., Habtamu, S., Sathiyamoorthy, M., & Selvi, V. (2013). Preparation of eco-friendly leather by process modifications to make pollution free tanneries. *Journal of Engineering Computers & Applied Sciences*, 2(5), 17-22.
- Musa, A. E., Aravindhana, R., Madhan, B., Rao, R. J., & Chandra, S. B. (2011). Henna-Aluminium combination tannage: A greener alternative tanning system. *Journal of the American Leather Chemists' Association*, 106(5), 190-198.
- Musa, A. E., & Gasmelseed, G. A. (2012). Characterization of *Lawsonia inermis* (Henna) as vegetable tanning material. *Journal of Forest Products & Industries*, 1(2), 35-35.
- Nugraha, G. (1999). *Pemanfaatan tanin dari kulit kayu akasia (Acacia mangium Willd) sebagai bahan penyamak nabati* (Skripsi). Institut Pertanian Bogor, Indonesia.
- Rusila, N. Y., Khazali, M., & Suryadipura, I. (2012). *Panduan pengenalan mangrove di Indonesia*, Bogor, Indonesia: Ditjen PHKA.
- Suparno, O., Kartika, I. A., & Mubarak, S. (2011). An innovative new application of oxidizing agent to accelerate chamois leather tanning: Part I: the effects of oxidizing agents on chamois leather quality. *Journal of the American Leather Chemists' Association*, 106(12), 360-366.
- Ucar, M. B., Ucar, G., Pizzi, A., & Gonultas, O. (2013). Characterization of *Pinus brutia* bark tannin by MALDI-TOF MS and ¹³ C NMR. *Industrial Crops and Products*, 49, 697-704.
- Vieira, M. C., Lelis, R. C. C., da Silva, B. C., & Oliveira, G. D. L. (2011). Tannin extraction from the bark of *Pinus oocarpa* var. *oocarpa* with sodium carbonate and sodium bisulfite. *Floresta e Ambiente*, 18(1), 1-8.